

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-049157

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

---

(51)Int.Cl. H01L 21/316  
C01B 31/36  
C23C 16/42  
H01L 21/285  
// H01B 3/12

---

(21)Application number : 11-150323

(71)Applicant : DOW CORNING CORP

(22)Date of filing : 28.05.1999

(72)Inventor : LOBODA MARK JON  
SEIFFERLY JEFFREY ALAN

---

(30)Priority

Priority number : 98 86811 Priority date : 29.05.1998 Priority country : US

---

**(54) MANUFACTURE OF OXY SILICON CARBIDE HYDRIDE FILM HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANT**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a method for manufacturing a low-dielectric-constant thin film of oxy silicon carbide hydride through chemical deposition.

**SOLUTION:** This method for manufacturing an oxy silicon carbide hydride film comprises a step of introducing a reactive gas mixture of methyl-containing silane and an oxygen application gas into a chemical deposition chamber having a substrate placed therein, causing a reaction of the methyl-containing silane and oxygen application gas at a temperature of 25-500°C and adjusting the amount of oxygen present in the reaction to form a film having a dielectric constant of 3.6 or less and containing hydrogen, silicon and oxygen on the substrate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-49157

(P2000-49157A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | チャート <sup>7</sup> (参考) |
|---------------------------|-------|----------------|------------------------|
| H 0 1 L 21/316            |       | H 0 1 L 21/316 | X                      |
| C 0 1 B 31/36             | 6 0 1 | C 0 1 B 31/36  | 6 0 1 S<br>6 0 1 J     |
| C 2 3 C 16/42             |       | C 2 3 C 16/42  |                        |
| H 0 1 L 21/285            |       | H 0 1 L 21/285 | C                      |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

|              |                        |          |  |
|--------------|------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平11-150323           | (71) 出願人 | 582097439<br>ダウ コーニング コーポレーション<br>アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド<br>(番地なし) |
| (22) 出願日     | 平成11年5月28日 (1999.5.28) | (72) 発明者 | マーク ジョン ロボダ<br>アメリカ合衆国 ミシガン、ミッドランド、<br>バイン ストリート 1902          |
| (31) 優先権主張番号 | 0 8 6 8 1 1            | (72) 発明者 | ジェフリー アラン セイファーリイ<br>アメリカ合衆国 ミシガン、ベシシティ、<br>リンデン パーク ドライブ 3007 |
| (32) 優先日     | 平成10年5月29日 (1998.5.29) | (74) 代理人 | 100066692<br>弁理士 浅村 皓 (外3名)                                    |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                |          |  |

(54) 【発明の名称】 低誘電率を有する水素化オキシ炭化珪素フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 化学蒸着により水素化オキシ炭化珪素の低誘電率薄膜を製造する方法を与える。

【解決手段】 メチル含有シラン及び酸素付与ガスを含む反応性ガス混合物を、基体の入った化学蒸着室へ導入し、前記メチル含有シランと前記酸素付与ガスとの間の反応を25℃～500℃の温度で引き起こし、反応中存在于る酸素の量を調節して、3.6以下の誘電率を有する水素、珪素、炭素及び酸素を含むフィルムを基体上に形成することからなる水素化オキシ炭化珪素フィルムの製造方法。

(2)

特開2000-49157

2

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチル含有シラン及び酸素付与ガスを含む反応性ガス混合物を、基体の入った化学蒸着室へ導入し、前記メチル含有シランと前記酸素付与ガスとの間の反応を $25^{\circ}\text{C}$ ～ $500^{\circ}\text{C}$ の温度で引き起こし、反応中に存在する酸素の量を調節して、3.6以下の誘電率を有する水素、珪素、炭素及び酸素を含むフィルムを基体上に形成することからなる水素化オキシ炭化珪素フィルムの製造方法。

【請求項2】 酸素付与ガスの量が、メチル含有シラン1体積部当たり5体積部未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 反応性ガス混合物をプラズマに曝すことにより反応を引き起こす、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 反応性ガス混合物が、更にキャリアーガスを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 水素化オキシ炭化珪素フィルムが、 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ の厚さを有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 メチル含有シランと酸素付与ガスとの反応中、酸素付与ガスの量を増大又は減少して、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}:\text{SiOC}$ 、及び $\text{Si}:\text{C}:\text{H}$ からなる群から選択された連続的層を含むフィルムを形成する、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基体上に低い誘電率を有する水素化オキシ炭化珪素フィルムを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】珪素含有材料から、半導体装置上に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiNC}$ 又は $\text{SiC}$ 薄膜を形成するために化学蒸着(CVD)を用いることは当分野でよく知られている。化学蒸着法は、典型的にはガス状珪素含有材料と反応性ガスとを、半導体基体の入った反応室へ導入することを含む。熱又はプラズマのようなエネルギー源により、珪素含有材料と反応性ガスとの反応を引き起こし、それにより半導体装置上に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiNC}$ 又は $\text{SiC}$ の薄膜を蒸着する結果を与える。プラズマ促進化学蒸着(PECVD)は、低温( $<500^{\circ}\text{C}$ )で行われるのが典型的であり、そのためPECVDは半導体装置上に誘電体及び不動態のフィルムを形成するのに適した手段になっている。珪素含有材料には、シラン( $\text{SiH}_4$ )、オルト珪酸テトラエチル(TEOS)、シラシクロブタン及びトリメチルシランのようなアルキルシランが含まれる。

【0003】化学蒸着により二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、無定形 $\text{SiNC}$ 、及び炭化珪素( $\text{SiC}$ )を形成するためにメチル含有シランを用いることは当分野で知られてい

る。例えば、米国特許第5,465,680号明細書には、結晶質 $\text{SiC}$ フィルムを形成する方法が記載されている。この方法は、基体を $600^{\circ}\text{C}$ ～ $1000^{\circ}\text{C}$ に加熱し、然る後、標準的化学蒸着法で基体をトリメチルシランに曝すことからなる。EP出願0774533には、有機珪素材料と酸素源からなる反応性ガス混合物のCVDにより $\text{SiO}_2$ 被覆を形成する方法が記載されている。EP出願0771886には、有機珪素材料と窒素源からなる反応性ガス混合物のCVDにより $\text{SiNC}$ 被覆を形成する方法が記載されている。

【0004】半導体装置の構造が次第に小さくなるに従って、誘電率のみならずフィルムの一体性が重要になってきている。既知のCVD法により生成するフィルムは、大きな誘電率(即ち、3.8以上)を有する。従って、低い誘電率のフィルムを与える結果になる方法及び材料に対する必要性が存在する。低kフローフィル(Low-k FlowFill)(登録商標名)として知られている新しい蒸着法は、3.0未満の誘電率を有するフィルムを生ずる。この方法は、メチルをドーブした炭化珪素フィルムを生成させるのにメチルシランと過酸化水素との化学蒸着反応を用いている【S. マククラッチー(McClatchie), K. ベークマン(Beekmann), A. キールマツツ(Kiermasz)による「CVD法を用いて蒸着した低誘電率酸化物フィルム」(Low Dielectric Constant Oxide Films Deposited Using CVD Techniques), 1988年DUMI C会議予稿集, 2/98, p. 311-318参照)。しかし、この方法は非標準的CVD装置を必要とし、安定性の低い酸素源(過酸化水素)を用い、副生成物として半導体装置には望ましくないことがある水を生じている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、化学蒸着により水素化オキシ炭化珪素の低誘電率薄膜を製造する方法を与えることにある。

【0006】本発明は、基体、好ましくは半導体装置上に低い誘電率を有する水素化オキシ炭化珪素( $\text{H}:\text{SiOC}$ )の薄膜を製造する方法に関する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、メチル含有シラン及び酸素付与ガスを含む反応性混合物をプラズマ促進又はオゾン促進化学蒸着することからなる。反応/蒸着工程中に利用される酸素の量を調節することにより、水素、珪素、炭素及び酸素を含むフィルムを形成する。これらのフィルムは、典型的には、3.6以下の誘電率を有し、中間層誘電体として特に適している。

【0008】本発明は、基体、好ましくは半導体基体上に水素化オキシ炭化珪素フィルムを形成する方法に関する。このフィルム形成方法は、アルキルシランと酸素付与ガスを含む反応性ガス混合物を、反応中に存在する酸素の量を調節して、化学蒸着反応させることからなる。「半導体基体」とは、焦点面アレー、光子装置、光子

(3)

特開2000-49157

3

4

池、光学的装置、トランジスタ型装置、3-D装置、絶縁体上珪素装置、及び超格子装置を含めた半導体部品の製造で使用するを目的とした珪素を基にした装置及び砒化ガリウムを基にした装置を含めることを意味する。半導体基体には、一つ以上の配線層を有する好ましくはウェーハ段階の集積回路又は金属配線を適用する前の集積回路が含まれる。

【0009】ここで製造される水素化オキシ炭化珪素フィルムは、一般式 $S_xO_yC_zH_w$ （式中、 $w$ は10～33、好ましくは18～20原子%の値を有し、 $x$ は1～66、好ましくは18～21原子%の値を有し、 $y$ は1～66、好ましくは31～38原子%の値を有し、 $z$ は0.1～60、好ましくは25～32原子%の値を有し、 $w+x+y+z=100$ 原子%である）により表される。

【0010】水素化オキシ炭化珪素フィルムは、メチル含有シランと酸素付与ガスを含む反応性ガス混合物から形成する。ここで有用なメチル含有シランには、メチルシラン（ $CH_3SiH_3$ ）、ジメチルシラン（ $(CH_3)_2SiH_2$ ）、トリメチルシラン（ $(CH_3)_3SiH$ ）、テトラメチルシラン（ $(CH_3)_4Si$ ）が含まれ、好ましくはトリメチルシランである。

【0011】蒸着室には制御された量の酸素が存在する。酸素は、用いられる酸素付与ガスの種類、或は使用される酸素付与ガスの量により調節する。もし蒸着室内に余りにも多くの酸素が存在すると、 $SiO_2$ に近い化学量論的組成を有する酸化珪素フィルムが生成し、誘電率は希望のものより高くなる。酸素付与ガスの例は、空気、オゾン、酸素、亜酸化窒素及び酸化窒素であり、好ましくは亜酸化窒素である。酸素付与ガスの量は、典型的には、メチル含有シラン1体積部当たり5体積部未満の酸素付与ガスであり、好ましくはメチル含有シラン1体積部当たり0.1～4.5体積部の酸素付与ガスである。当業者は、酸素付与ガスの種類及び蒸着条件に基づき、酸素付与ガスの量を容易に決定することができるであろう。

【0012】反応性ガス混合物中には他の材料が存在していてもよい。例えば、ヘリウム又はアルゴンのようなキャリアーガス、ホスフィン又はジボランのようなドーパント、フッ素のようなハロゲン、又はフィルムに付加的な望ましい性質を与える他の材料が存在していてもよい。

【0013】反応性ガス混合物は、基体、好ましくは半導体基体の入った蒸着室中に導入し、そこでメチル含有シランと酸素付与ガスとの反応が引き起こされて基体上にフィルムを蒸着する結果になり、そのフィルムは水素、珪素、炭素及び酸素を含み、基体上で3.6以下の誘電率を有する。基体温度を500℃未満にした化学蒸着（CVD）法を用いることができる。500℃より高い温度は、典型的には、半導体基体、特にアルミニウム

配線を有する半導体基体には適さない。プラズマ促進化学蒸着（PECVD）が、使用できる温度が低いこと及び工業的に広い用途を有するために好ましい。オゾン促進CVDを用いることもできる。

【0014】PECVDでは、ガス混合物は、プラズマ領域内にそれを通すことにより反応する。そのような方法で用いられるプラズマは、電気放電、無線周波（radio frequency）又はマイクロ波範囲の電磁場、レーザー又は粒子ビームのような種々の源から誘導されたエネルギーを有する。プラズマ蒸着法で一般に好ましいのは、無線周波（10kHz～10MHz）又はマイクロ波（1.0～10GHz）エネルギーを中間的電力密度（0.1～5ワット/cm<sup>2</sup>）で使用するものである。しかし、特定の周波数、電力及び圧力は、一般に装置に適合させる。フィルムは20～1000Wの電力、1～10,000ミリトル（0.0133～1132.2Pa）の圧力、及び25～500℃の温度でPECVDを用いて形成するのが好ましい。CVD成長中、変動する表面トポグラフィーを平坦化するのに役立つ方法として、寧ろ高密度プラズマと呼ばれている閉込め（confined）低圧（1～5ミリトル）マイクロ波周波数プラズマを、RF周波数励起と組合せることができる。この方法は、中間層誘電体の形成に有用である。

【0015】ここでは種々の厚さのフィルムを生成させることができる。本発明の方法により0.01～10μmの厚さを有するフィルムを製造することができる。好ましくはそれらフィルムは0.5～3.0μmの厚さを有する。

【0016】本発明の方法の一つの利点は、酸素付与ガスとして亜酸化窒素を用いた場合、反応性ガス混合物中の亜酸化窒素の量がかなり変動した場合（1.2：1～4.5：1体積部のN<sub>2</sub>O対メチル含有シラン）でも、フィルムの組成及び性質が本質的に同じままになっていることである。

【0017】本発明の方法の別の利点は、CVD工程中、適当な時間に酸素付与ガスを増大又は排除することにより、例えば、 $SiO_2/H:SiOC/SiO_2$ 又は $SiC:H/H:SiOC/SiC:H$ の多層構造体を生ずるように、順次成長工程を接続させることができることである。反応性ガス流を停止し、酸素付与ガスの量を調節し、然る後、反応性ガス流を再び流して次の層を形成することにより別個の層を生成させることが好ましい。

【0018】製造されたフィルムは、誘電率が低いため、ゲート誘電体、プレメタル（premetal）及びインターメタル（intermetal）誘電体、及び不動態被覆のような半導体集積回路を製造する時の中間層誘電体として特に適している。製造されたフィルムは、3.6以下、好ましくは3.2以下、一層好ましくは3.0以下の誘電率を有する。

(4)

特開2000-49157

5

5

【0019】

【実施例】当業者がここに教示する発明を理解し認識できるように、次の実施例を与える。

【0020】実施例1～9及び比較例1～2では、誘電体特性を、金属・絶縁体・半導体を用いて測定し（実施例4～9）、また金属・絶縁体・金属キャパシタを用いて測定した（実施例1～3、比較例1～2）。測定は金属ゲート蒸着（頂部電極）直後に行い、350～400℃の温度範囲でN<sub>2</sub>中で一回以上のアニール工程後に再び行なった。キャパシタの幾何学的形態及びフィルムの厚さから相対的誘電率Kを計算した。流量はsccm（標準cm<sup>3</sup>/分）単位で表中に示してある。

【0021】実施例1～9

トリメチルシラン（3MS）及び亜酸化窒素を含む反応性ガス混合物（ガス流量については表1及び2参照）＊

＊を、基体として0.5μmのAlで被覆した熱酸化（0.1μmSiO<sub>2</sub>）珪素ウェーハ又は裸の珪素ウェーハを用いた容量結合平行板（capacitively coupled parallel plate）PECVD装置中へ導入した。PECVD装置は、350Wの電力、2700ミリトル（359.69Pa）の圧力、及び250℃の温度で操作した。キャリアーガスとしてヘリウムを用いた。実施例1～9の誘電率、成長速度、及びフィルム応力（圧縮応力）の結果は、表1及び2に示してある。実施例4～9で製造されたフィルムの組成及び密度を表3に示す。表2から分かるように、亜酸化窒素の量が著しく変化しても、得られるフィルムは本質的に同じ組成及び性質を持っていた。

【0022】

【表1】

表1

| 実施例<br>番号 | 3MS<br>(sccm) | He<br>(sccm) | N <sub>2</sub> O<br>(sccm) | K<br>(MIS) | K(400℃、<br>金属アニール) | 成長速度<br>(Å/分) | 応力*<br>(MPa) |
|-----------|---------------|--------------|----------------------------|------------|--------------------|---------------|--------------|
| 1         | 100           | 380          | 120                        | 3.6        | 3.6                | 535           | 61C          |
| 2         | 100           | 260          | 240                        | 3.4        | 3.1~3.4            | 1531          | 28C          |
| 3         | 100           | 140          | 360                        | 3.2        | 2.8~3.9            | 3615          | 53C          |

\* C=圧縮応力

【0023】

※ ※【表2】

表2

| 実施例<br>番号 | 3MS<br>(sccm) | He<br>(sccm) | N <sub>2</sub> O<br>(sccm) | K<br>(MIS) | K(珪金属<br>アニール*) | 成長速度<br>(Å/分) |
|-----------|---------------|--------------|----------------------------|------------|-----------------|---------------|
| 4         | 100           | 380          | 120                        | 3.2        | 3.1             | 624           |
| 5         | 100           | 260          | 240                        | 3.1        | 3.0             | 2076          |
| 6         | 100           | 140          | 360                        | 3.1        | 3.1             | 4830          |
| 7         | 100           | 100          | 400                        | 3.0        | 2.9             | 5510          |
| 8         | 100           | 50           | 450                        | 2.1        | 3.0             | 6076          |

\*3サイクル、夫々1時間熱処理、200-350-200℃、200-400-200℃、200-400-200℃

【0024】

★★【表3】

表3

| 実施例<br>番号 | 厚さ<br>(μm) | Si<br>原子% | H<br>原子% | C<br>原子% | O<br>原子% | 密度<br>g/cm <sup>3</sup> |
|-----------|------------|-----------|----------|----------|----------|-------------------------|
| 4         | 0.62       | 0.20      | 0.25     | 0.37     | 0.18     | 1.46                    |
| 5         | 0.33       | 0.18      | 0.28     | 0.35     | 0.13     | 1.34                    |
| 6         | 0.97       | 0.2       | 0.3      | 0.31     | 0.19     | 1.36                    |
| 7         | 1.10       | 0.18      | 0.28     | 0.38     | 0.20     | 1.36                    |
| 8         | 1.22       | 0.18      | 0.27     | 0.34     | 0.21     | 1.36                    |

【0025】比較例1～2

実施例1～8の場合と同じ手順を用いて、トリメチルシラン及び酸素からなる反応性ガス混合物を、プラズマ促進化学蒸着で用いた。結果を表4に示す。得られたフィ

ルムは、反応性ガス混合物中に用いた多量の酸素のため、本質的にSiO<sub>2</sub>フィルムであった。

【0026】

【表4】

(5)

特開2000-49157

7

8

表4

| 実施例<br>番号 | TMS<br>(sccm) | He<br>(sccm) | O <sub>2</sub><br>(sccm) | K<br>(MIN) | K(400℃、後<br>金属アニール) | 成長速度<br>(Å/分) | 応力* |
|-----------|---------------|--------------|--------------------------|------------|---------------------|---------------|-----|
| C1        | 100           | 440          | 60                       | 4.6        | -                   | 1456          | 60T |
| C2        | 100           | 380          | 120                      | 5.8        | -                   | 2481          | 71T |

\*T=引張り応力

【0027】比較例3

この例は、EP出願0774533の実施例3である。

6 sccmのトリメチルシラン (TMS) 及び523 s  
ccmの亜酸化窒素を含む反応性ガス混合物を、基体と  
して珪素ウエーハを用いた容量結合平行板PECVD装\*

\*腔中へ導入した。PECVD装置は、50Wの電力、1

000ミリトールの圧力、及び300℃の温度で操作し

た。ヘリウム(500 sccm)をキャリアガスとし

て用いた。用いた亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)の量が多いため、得られたフィルムはSiO<sub>2</sub>フィルムであった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F i

ターマコード(参考)

// H01B 3/12

336

H01B 3/12

336